

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-104797

(43)Date of publication of application : 17.04.2001

(51)Int.Cl. B01J 35/02  
B01J 37/02  
C01G 23/053

(21)Application number : 2000-284859 (71)Applicant : LG ELECTRONICS INC

(22)Date of filing : 20.09.2000 (72)Inventor : HEE SOBU NA  
UU SOKU CHOI  
CHORU HAN KUON  
SON HOWA I  
YON KI HON  
KYON UKU HEO  
JIN HO CHOI  
YAN SU HAN

(30)Priority

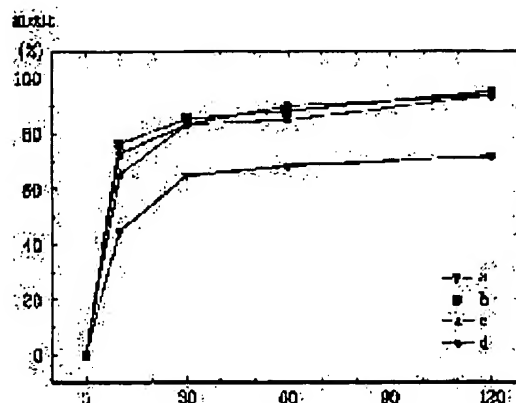
Priority number : 1999 9940463 Priority date : 20.09.1999 Priority country : KR

(54) METHOD OF MANUFACTURING NANO-SIZE ANATASE TYPE TITANIUM DIOXIDE PHOTOCATALYST, AND PHOTOCATALYST PRODUCED BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method for a nano-sized anatase type titanium dioxide photocatalyst not requiring a multistep process, and a nano- sized anatase type titanium dioxide photocatalyst produced by using the method.

SOLUTION: In a manufacturing method of a nano-sized anatase type titanium dioxide photocatalyst, a titanium starting substance is added to a fixed solvent, an acid or base catalyst is added to an aqueous solution, and the



catalyst-added solution is subjected to peptization while heating it at about  $80\pm 20^{\circ}\text{C}$  to prepare an anatase type titanium dioxide solution. The anatase type titanium dioxide solution is coated on a support. The method comprises simple production processes, where various addition agents can be introduced easily.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3601589

[Date of registration] 01.10.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-104797

(P2001-104797A)

(43) 公開日 平成13年4月17日 (2001.4.17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	特許出願公開番号 (参考)
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	H
	37/02	37/02	J
C 0 1 G 23/053	3 0 1	C 0 1 G 23/053	3 0 1 C
審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-284856(P2000-284859)

(22) 出願日 平成12年9月20日 (2000.9.20)

(31) 優先権主張番号 4 0 4 6 3 / 1 9 9 9

(32) 優先日 平成11年9月20日 (1999.9.20)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 590001669

エルジー電子株式会社

大韓民国、ソウル特別市永登浦区汝矣島洞  
20

(72) 発明者 ヘー・ソプ・ナ

大韓民国・ソウル・シヨンドン・ク・オク  
スードン・(番地なし)・ヒュンダイ ア  
パートメント・106-302

(72) 発明者 ウー・ソク・チョイ

大韓民国・ソウル・ソンパーク・ムンジョ  
ン・ドン・86-23

(74) 代理人 100064621

弁理士 山川 政樹

最終頁に続く

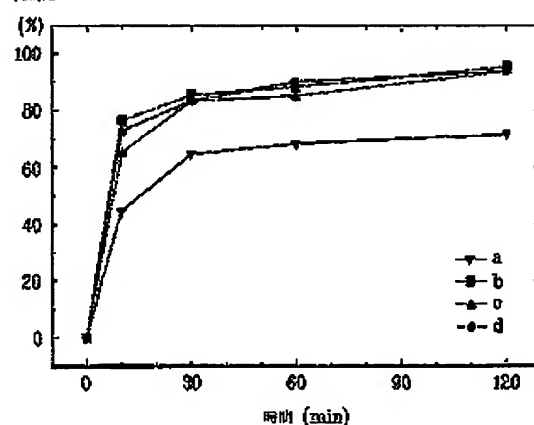
(54) 【発明の名称】 ナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒の製造方法並びに前記方法で製造された光触媒

(57) 【要約】

【課題】 多ステップ工程を必要としないナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒の製造方法並びに前記方法で製造されたナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒を提供する。

【解決手段】 本発明に係るナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒の製造方法は、一定の溶媒にチタン出発物質を添加し、水溶液に酸又は塩基触媒を添加し、触媒の添加された水溶液を約  $80 \pm 20^\circ\text{C}$  で熱処理しながらペプチゼーションしてアナターゼ型の二酸化チタンゾル溶液を形成する。そしてアナターゼ型の二酸化チタンゾル溶液を支持体にコーティングする。本発明は、製造工程が単純で、且つ各種の添加剤の導入が容易なナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒の製造方法である。

組成比



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶媒にチタン出発物質を添加するステップと、

前記水溶液に酸又は塩基触媒を添加するステップと、  
前記触媒の添加された水溶液を約 $80 \pm 20^\circ\text{C}$ で熱処理しながらペプチゼーションしてアナターゼ型の二酸化チタンゾル溶液を形成するステップと、

前記アナターゼ型の二酸化チタンゾル溶液を支持体にコーティングするステップとを備えることを特徴とするナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒の製造方法。

【請求項2】 前記チタン出発物質を添加する際、溶媒を攪拌することを特徴とする請求項1記載のナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒の製造方法。

【請求項3】 前記溶媒は、蒸留水、又はアルコール、又は蒸留水及びアルコールのいずれかであることを特徴とする請求項1記載のナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒の製造方法。

【請求項4】 前記チタン出発物質は、チタンアルコキシド、塩化チタン、及び硫酸チタンからなる群から選択される何れか一つであることを特徴とする請求項1記載のナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒の製造方法。

【請求項5】 前記触媒の添加された水溶液を熱処理しながらペプチゼーションする際、水溶液を攪拌することを特徴とする請求項1記載のナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒の製造方法。

【請求項6】 前記ペプチゼーションする反応時間がチタン出発物質の量が増加するにつれて増加することを特徴とする請求項1記載のナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒の製造方法。

【請求項7】 前記支持体は、ガラス、アルミニウム、鉄板、セラミック板、及び高分子からなる群から選択される何れか一つであることを特徴とする請求項1記載のナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒の製造方法。

【請求項8】 前記ナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒は添加剤を更に加えて製造し、その添加剤を加えるステップの順序が添加剤の種類に応じて相違することを特徴とする請求項1記載のナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒の製造方法。

【請求項9】 前記添加剤は、無機系バインダー、有機系バインダー、及び有機-無機ハイブリッドバインダーからなる群から選択される何れか一つであることを特徴とする請求項8記載のナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒の製造方法。

【請求項10】 前記添加剤は、酸化シリコン、クレー、及びシリコンアルコキシドからなる群から選択される何れか一つであり、

前記酸化シリコン及びクレーはチタン出発物質を溶媒に

添加する前に一定の溶媒と共に混合してあることを特徴とし、

前記シリコンアルコキシドはペプチゼーションステップ後に常温に温度を下げた後ゾル溶液に添加し、数時間を更に反応させることを特徴とする請求項9記載のナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒の製造方法。

【請求項11】 請求項1の製造方法によって製造されることを特徴とするナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒の製造方法並びに光触媒に関し、より詳しくは光触媒の製造時に高温焼成工程を必要としない光触媒の製造方法並びにその製造方法により製造された光触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】光触媒の研究は、初期の太陽エネルギーの変換及び蓄積に係る分野から発展して最近では浄水、廃水処理、冷蔵庫又は車内内部等の各種の空間の脱臭など、光触媒の存在下で紫外線等の光を照射して多様な種類の有機化合物を分解する研究を活発に行っている。光触媒に対する研究は塩化銀電極を電解質溶液に浸した後、ふせろい電極に連結して高圧と電流を発生させることを1839年にBecquerelが発見した時から始まり、TiO<sub>2</sub>単結晶電極に光を照射して水を水素と酸素に分解することを1972年に日本のFujishimaとHondaが報告してから急速に発展した。

【0003】今まで研究された光触媒の中でも二酸化チタンは製造し易く且つ安定しているので一番多く使用される光触媒である。二酸化チタンは、光触媒として機能するためにアナターゼ型の結晶化度を持たなければならない。従って、チタン出発物質から加水分解及び縮合重合反応を介して非晶質の二酸化チタンを生成した場合、これをアナターゼ型の二酸化チタンに変換するために高温熱処理過程の焼成工程を必要とする。この焼成温度は通常400℃前後である。

【0004】従来、光触媒として二酸化チタンを使用する方法にはアナターゼ型の二酸化チタンを粉末形態で使用方法、特定の支持体にゾルゲル法(sol-gel method)でアナターゼ型の二酸化チタンの薄膜を形成して使用方法等がある。光触媒の活性に関係する表面積サイズの側面からみる時には前者の場合が後者の場合よりも表面積が大きくてより有利であるが、安定性等の実用的な側面から見るとときには後者の場合が有用である。これにより、現在はゾルゲル法により特定の支持体に酸化チタンの薄膜を形成する後者の方法で製造された光触媒を実際に採用している。

【0005】以下、従来のゾルゲル法による光触媒の製造方法を図1を参照して説明する。図1は従来のゾルゲ

ル法による二酸化チタン光触媒の製造工程図である。その製造工程は、(a) チタンアルコキシド、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiOSO}_4$ 等のチタン出発物質の水溶液から加水分解及び縮合重合反応を介して $\text{TiO}_2$ 沈殿物を得るステップ；(b) 沈殿物を濾過して白色の非晶質の二酸化チタンを得るステップ；(c) 非晶質の二酸化チタンを高温焼成してアナターゼ型の二酸化チタンを得るステップ；(d) 焼成処理された二酸化チタンを粉砕して粉末を取得するステップ；(e) 粉末を特定の溶媒に分散させてアナターゼ型の二酸化チタン溶液を形成するステップ；及び(f) その溶液を一定の支持体にコーティングするステップ；からなる。

【0006】しかし、従来の二酸化チタン光触媒の製造方法は濾過-焼成-粉砕-分散の多ステップ工程からなるため、製造コストが上昇するという短所があった。また、従来の製造方法は、最終的にコーティングされた光触媒の外観を良くするため、又は光触媒の外部のものと接触する表面積を広くするために、コーティングするに先立ってアナターゼ型の二酸化チタンを非常に小さな粒子、例えば数〜数十のナノサイズに粉砕して特定の溶媒に分散させなければならないという困難さがあった。粒子のサイズが十分に小さくないと、分散ステップで多くの沈殿物が形成されてコーティング溶液として使用することができないためである。更に、光触媒のコーティング性を向上且つ強度を増加させるために幾つかの種類の添加物を添加する必要があるが、この添加物の添加が二酸化チタン分散溶液の安定性を破壊して沈殿物を形成させるという問題もあった。

【0007】現在、商業的に販売されているアナターゼ型の二酸化チタン粉末としてはDEGUSAのP25が一番多く知られているが、その粉末は一部の国家のみで制限的に生産されているだけである。また、コーティングのために光触媒を水とエタノールに分散させて販売する製品も一部あるが、上述したように困難且つ複雑な工程を介して製造されるため高価である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上述した従来の問題点を改善するためになされたものであり、その目的は、多ステップ工程を必要としないナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒の製造方法並びに前記方法で製造されたナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達するための本発明方法は、一定の溶媒にチタン出発物質を添加するステップと、得られた水溶液に酸又は塩基触媒を添加するステップと、触媒が添加された水溶液を約 $80 \pm 20^\circ\text{C}$ で熱処理しながらペプチゼーションしてナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタンゾル溶液を形成するステップと、アナターゼ型の二酸化チタンゾル溶液を支持体に

コーティングするステップとを備えることを特徴とするナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒の製造方法を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、添付図面を参照して本発明のナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒の製造方法並びに前記方法で製造された光触媒を詳細に説明する。本発明のナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒の製造方法は、一定の溶媒にチタン出発物質を添加するステップと、得られた水溶液に酸又は塩基触媒を添加するステップと、その触媒を添加した水溶液を約 $80 \pm 20^\circ\text{C}$ で熱処理しながらペプチゼーション(peptization)してナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタンゾル溶液を形成するステップと、アナターゼ型の二酸化チタンゾル溶液を支持体にコーティングするステップとを備える。

【0011】チタン出発物質を溶媒に添加する時、及び/又は触媒を添加した水溶液を熱処理しながらペプチゼーションする時に溶媒を継続的に攪拌してもよい。チタン出発物質を添加させる溶媒としては蒸留水、又はアルコール、又は蒸留水及びアルコールを含む溶媒を用いることができる。チタン出発物質としてはチタンアルコキシド、塩化チタン、又は硫酸チタンを用いることができ、これらの例にはチタンイソプロポキシド(titanium(IV) isopropoxide)、チタンエトキシド(titanium(IV) ethoxide)、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiOSO}_4$ 等がある。

【0012】前述した製造方法においてペプチゼーションする反応時間はチタン出発物質の量が増加するにつれて増加する。反応時間とアナターゼ型の二酸化チタンの結晶化程度とは大きな相関関係はないが、チタン出発物質の量が多い場合に相対的に長いペプチゼーション時間が必要である。一般に、2〜10時間程度の反応時間が必要である。ペプチゼーションのステップでの反応温度は約 $80 \pm 20^\circ\text{C}$ である。この温度は、二酸化チタンの粒度及び結晶化程度に大きな影響を及ぼし、ひいては、アナターゼ型の二酸化チタンゾル溶液の安定性に影響を及ぼす。そのため、反応温度が不適切な場合には支持体にコーティングされる時に問題が発生する。すなわち、ペプチゼーションのステップで反応温度が $90^\circ\text{C}$ 以上では、ペプチゼーションが急激に進行して二酸化チタンの粒子のサイズが増加し、これによりアナターゼ型の二酸化チタンゾル溶液の安定性に大きな影響を及ぼす。逆に、反応温度の $70^\circ\text{C}$ 以下では、結晶化程度が急激に減少して大部が非晶質の二酸化チタンゾル溶液として残っている。

【0013】要するに、本発明の製造方法は、適量の溶媒にチタン出発物質を徐々に添加した後、反応の進行を促進するための酸又は塩基触媒を適量添加した後、約 $80 \pm 20^\circ\text{C}$ の温度で適正時間、例えば約2〜10時間程度反応させてペプチゼーションを行うと、ナノサイ

ズの非晶質の二酸化チタンが製造され、その製造された非晶質の二酸化チタンの結晶構造が周囲の熱エネルギーにより非晶質からアナターゼ型へ変わってゆく。アナターゼ型の二酸化チタンゾル溶液のコーティングされる支持体は、ガラス、アルミニウム、鉄板、セラミック板、又は各種の高分子である。

【0014】ナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒は、ゾル溶液の物性向上のために添加剤を更に含ませることも可能である。その添加剤としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の無機系バインダー、酢酸、脂肪酸等の有機系バインダー、又は有機-無機ハイブリッドバインダーが使用される。添加剤はその種類に応じて添加するステップを異ならせる。例えば、酸化シリコン、クレイ（粘土）、又はシリコンアルコキシドを添加剤として用いる場合、酸化シリコン又はクレイはチタン出発物質を溶媒に添加する前に溶媒に混合し、シリコンアルコキシドはベプチゼーションを施したステップ後に常温に温度を下げてからゾル溶液に添加してさらに数時間反応させる。

【0015】上述した本発明の二酸化チタン光触媒の製造方法は、従来の $\text{TiO}_2$ 粉末を1次的に形成した後、 $\text{TiO}_2$ ナノゾル溶液を得るものとは違って、反応物の組成比（モル比：mole ratio）を適宜に調節して所望のサイズの粒子を含んだ $\text{TiO}_2$ ナノゾル溶液をすぐに得ることができる。このとき、pHと反応物間の組成比、特にチタン出発物質と溶媒の組成比は、ゾル溶液の安定性、粒度の調節、そして粒子表面性質の向上による光触媒の高分散性及び安定性に密接に関連している。また、反応時に適切な反応温度の調節により溶液上でのアナターゼ型の二酸化チタンの結晶化度を確保することができる。また、本発明の製造方法において添加剤はその物質に応じてゾル溶液の安定性及び物性に大きく影響を及ぼす。従って、ゾル溶液の所望の物性を得るためにはそれに合う添加物の種類を選択し、選択された添加物の濃度の範囲を決定しなければならない。例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の無機系バインダー、酢酸、脂肪酸等の有機系バインダー、又は有機-無機ハイブリッド系バインダーのような各種の添加剤の種類、濃度、時間、又は温度のようなベプチゼーション条件を調節して二酸化チタンコロイド粒子のサイズ及び表面特性を制御することができる。又、本発明は上記のような製造方法によって製造されるナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン光触媒を提供する。

【0016】以下、本発明の光触媒の製造方法に対する好適な実施例を詳述する。次の実施例は本発明を一層具体的に説明するためのものであり、本発明が下記の実施例により制限されないということは本発明の属する技術分野の当業者により自明である。

（実施例1）

アナターゼ型の $\text{TiO}_2$ ナノゾルの合成

ALDRICH社で製造されたチタン（IV）イソプロポキシド（Titanium isopropoxide）（97%）、硝酸（70%）、2-プロパノール（propanol）、及び18MΩの超純特蒸留水を使用し、製造された二酸化チタンの結晶化度はXRD（XRay Differentiation: Rigaku D/MAX-II IC）、粒子のサイズはTEM（Transmission Electron Microscope: Philips CM 20T/STEM）で確認し、コーティング後の表面はSEM（Scanning Electron Microscope: Jeol JSM-820）を用いて観察した。3口丸フラスコに蒸留水180mlを入れ、機械式攪拌機で攪拌しながら5mlの2-プロパノールと30mlのチタン（IV）イソプロポキシドの混合溶液を滴下漏斗を介して徐々に添加した。混合溶液の添加が終わると、2mlの硝酸を添加した後、80℃のオイルバスにフラスコを浸した後、8時間の間機械的攪拌機を用いて攪拌した。

【0017】前記方法で製造されたゾル溶液をガラスにディップコーティングして膜を形成した後、結晶化度を調査した結果、アナターゼ型の二酸化チタンの持つ結晶ピークを確認することができた。製造されたゾル内の粒子のサイズはTEMで約5.1nmであることを確認することができた（下記表1を参照）。製造されたゾル溶液の光触媒の活性を確認するためのメチレンブルー0.25×10<sup>-3</sup>重量%溶液の脱色実験結果、約250nmの波長、1mWの光強さを有するUV照射下で約2時間後に94%程度の分解が観察された（図2のaを参照）。

【0018】（実施例2）

アナターゼ型の $\text{TiO}_2$ （50mol%）+ $\text{SiO}_2$ （33mol%）ナノゾルの合成

ALDRICH社で製造されたチタン（IV）エトキシド（70%）、硝酸（70%）、テトラエチルオルトシリケート（orthosilicate）（98%）、及びエタノール（99%）を精製しないで使用し、18MΩの超純特蒸留水を使用した。製造された二酸化チタンの結晶化度はXRD（Rigaku D/MAX-IIIC）、粒子のサイズはTEM（Philips CM 20T/STEM）で確認し、コーティング後の表面はSEM（Jeol JSM-820）を用いて観察した。3口丸フラスコに蒸留水45mlを入れ、機械式攪拌機で攪拌しながら1mlのエタノールと7.5mlのチタン（IV）エトキシドの混合溶液を滴下漏斗を介して徐々に添加した。その混合溶液の添加が終わると、1mlの硝酸を添加した後、80℃のオイルバスにフラスコを浸して4時間の間機械的攪拌機を用いて攪拌した。攪拌を続けながらフラスコを常温に冷却させた後、5.5mlのテトラエチルオルトシリケート、0.9mlの蒸留水、0.019mlの硝酸、及び13mlのエタノールの混合溶液を滴下漏斗を介して徐々に添加した。添加を終えた後、常温で約2時間攪拌した。

【0019】前記方法で製造されたゾル溶液をガラスにディップコーティングして膜を形成した後、結晶化度を

調査した結果、アナターゼ型の二酸化チタンの持つ結晶ピークを確認することができた。製造されたゾル内の粒子のサイズはTEMで約15nmであることを確認することができた(下記表1を参照)。製造されたゾル溶液の光触媒の活性を確認するためのメチレンブルー0.25×10<sup>-3</sup>重量%溶液の脱色実験結果、約250nmの波長、1mWの光強度を有するUV照射下で約2時間後に94%程度の分解が観察された(図2のbを参照)。

#### 【0020】(実施例3)

アナターゼ型のTiO<sub>2</sub> (67mol%) + SiO<sub>2</sub> (33mol%) ナノゾルの合成

ALDRICH社で製造されたチタン(IV) エトキサイド(70%)、硝酸(70%)、テトラエチルオルトシリケート(98%)、及びエタノール(99%)を精製しないで使用し、18mΩの超純特蒸留水を使用した。製造された二酸化チタンの結晶化度はXRD(Rigaku D/MAX-IIIC)、粒子のサイズはTEM(Philips CM 20T/STEM)で確認し、コーティング後の表面はSEM(Jeol JSM-820)を用いて観察した。3口丸フラスコに蒸留水90mlを入れ、機械式攪拌機で攪拌しながら1mlのエタノールと5.24mlのチタン(IV) エトキサイドの混合溶液を滴下漏斗を介して徐々に添加した。混合溶液の添加が終わると、1mlの硝酸を添加した後、80℃のオイルバスにフラスコを浸して4時間の間機械的攪拌機を用いて攪拌した。攪拌を続けながらフラスコを常温に冷却させた後、5.6mlのテトラエチルオルトシリケート、0.9mlの蒸留水、0.019mlの硝酸、及び13mlのエタノールの混合溶液を滴下漏斗を介して徐々に添加した。添加を終えた後、常温で約4時間攪拌した。

【0021】前記方法で製造されたゾル溶液をガラスにディップコーティングして膜を形成した後、結晶化度を調査した結果、アナターゼ型の二酸化チタンの持つ結晶ピークを確認することができた。製造されたゾル内の粒\*

(表1)

製造方法によるTiO<sub>2</sub>の粒子のサイズの比較

区分	TiO <sub>2</sub> (100mol%)	TiO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> (50mol% + 50mol%)	TiO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> (67mol% + 33mol%)	TiO <sub>2</sub> + クレー
粒子のサイズ	5.1nm	15nm	12.2nm	20nm

#### 【0024】

【発明の効果】本発明の製造方法は、焼成及び粉碎ステップを必要としない。すなわち、本発明の製造方法で二酸化チタンを製造する場合、濾過-焼成-粉碎-分散の工程を一つの工程としてナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタンを製造することができる。従って、結晶化のための焼成工程又は焼成後に形成される二酸化チタンの

\*子のサイズはTEMで約12.2nmであることを確認することができた(下記表1を参照)。製造されたゾル溶液の光触媒の活性を確認するためのメチレンブルー0.25×10<sup>-3</sup>重量%溶液の脱色実験結果、約250nmの波長、1mWの光強度を有するUV照射下で約2時間後に93%程度の分解が観察された(図2のcを参照)。

#### 【0022】(実施例4)

アナターゼ型のTiO<sub>2</sub> + クレーナノゾルの合成

ALDRICH社で製造されたチタン(IV) イソプロポキシサイド(97%)、硝酸(70%)、及び2-プロパノール(99.5%)、クレーとしてはKUNIMIN E社で製造されたモンモリロナイト-クニピアF(montmorillonite-kunipia F)、蒸留水としては18MΩの超純特水を使用した。製造された二酸化チタンの結晶化度はXRD(Rigaku D/MAX-IIIC)で確認する一方、粒子のサイズはTEM(Philips CM 20T/STEM)で確認し、コーティング後の表面はSEM(Jeol JSM-820)を用いて観察した。クレーを蒸留水に0.1mol%に分散させた後、3口丸フラスコに前記分散液180mlを入れ、機械式攪拌機で攪拌しながら5mlの2-プロパノールと30mlのチタン(IV) イソプロポキシサイドの混合溶液を滴下漏斗を介して徐々に添加した。混合溶液の添加が終わると、2mlの硝酸を添加した後、80℃のオイルバスにフラスコを浸して8時間の間機械的攪拌機を用いて攪拌した。

【0023】前記方法で製造されたゾル溶液をガラスにディップコーティングして膜を形成した後結晶化度を調査した結果、アナターゼ型の二酸化チタンの持つ結晶ピークを確認することができた。製造されたゾル内の粒子のサイズはTEMで約20nmであることを確認することができた(下記表1を参照)。

【表1】

塊を小さな粒子に粉碎する工程が必要ない。また、本発明の製造方法はコーティング溶液の製造のための分散ステップを必要としない。本発明の製造方法で二酸化チタンを製造する場合、形成されたナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン水溶液は長期間にわたって安定的な状態を維持するので、他の処理過程なしに直にコーティング溶液として用いることができる。従って、粉碎された

二酸化チタンの粒子を溶媒に分散させる工程を必要としない。さらに、本発明の製造方法は各種の添加剤の添加された様々な物性を有する二酸化チタンの光触媒を製造するにあたって、製造工程をより簡単にし、分散溶媒に添加剤を添加することにより発生することのある化学反応、沈殿、相分離等の様々な問題が発生する可能性を減少させることができる。さらに、本発明の製造方法で製造された光触媒は、各種の支持体に簡単な方法でコーティング可能である。本発明の製造方法による場合、光活性を有するナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタン溶液自体を形成するので、その溶液をそのままで支持体にコーティングさせた後乾燥することで光触媒を完成することができる。

【0025】上記したように、本発明の二酸化チタンの製造方法は、粒子のサイズを調整し、単一の工程で非晶質型の二酸化チタンをナノサイズのアナターゼ型の二酸化チタンに作り、そのアナターゼ型の二酸化チタンを支\*

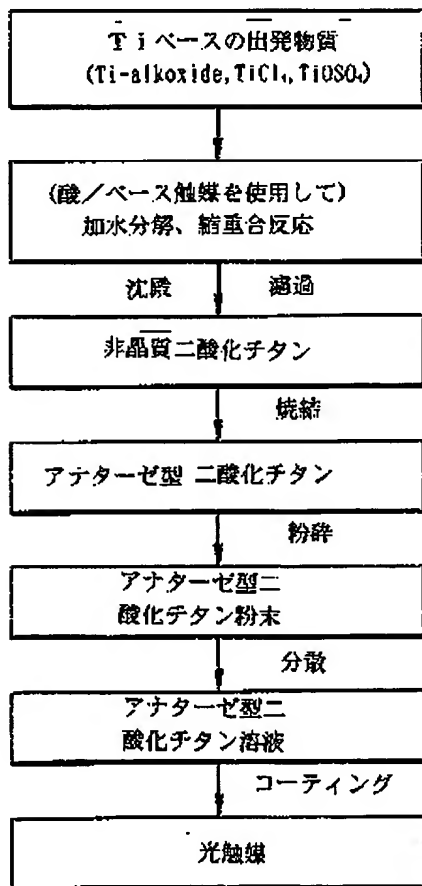
\* 持体に容易にコーティングすることができるという長所がある。すなわち、本発明の方法で二酸化チタン光触媒を製造する場合、濾過-焼成-粉碎-分散工程を必要としないため、製造工程が単純となり、製造コストが低くなる効果がある。更に、各種の添加剤の導入が容易なので、大部の支持体に適用可能な強度に優れた光触媒薄膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

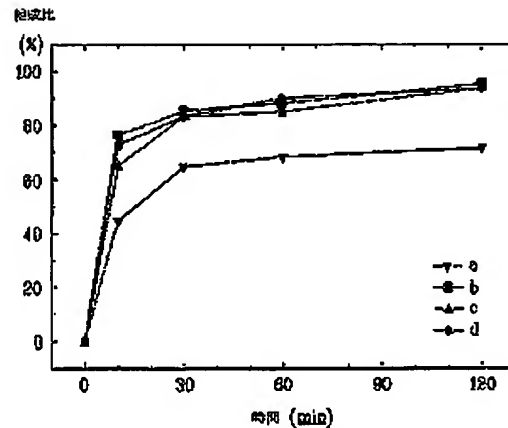
10 【図1】従来のアナターゼ型の二酸化チタン光触媒の製造工程図である。

【図2】従来及び本発明の光触媒を用いたメチレンブルーの分解実験の比較結果を示すグラフで、aは従来の光触媒 $\text{TiO}_2$ を用いた結果、bは本発明のアナターゼ型の光触媒 $\text{TiO}_2$ を用いた結果、cは本発明の $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (50mol%/50mol%)を用いた結果、dは本発明の $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (67mol%/33mol%)を用いた結果である。

【図1】



【図2】





## フロントページの続き

- (72)発明者 チョル・ハン・クォン  
大韓民国・キョンギド・ヨンギン-シ・  
スジ-ウプ・ジュクチュン-リ・(番地な  
し)・キルブン 2チャ アパートメン  
ト・204
- (72)発明者 ソン・ホワ・イ  
大韓民国・キョンサンナンド・チャンウ  
ォン-シ・サンナン-ドン・(番地な  
し)・トウル・ソンウォン アパートメン  
ト・503-402

- (72)発明者 ヨン・キ・ホン  
大韓民国・キョンサンナンド・キンヘー  
-シ・チャンギューミョン・サムン-リ・  
(番地なし)・デーオン アパートメン  
ト・102-602
- (72)発明者 キョン・ウク・ヘオ  
大韓民国・キョンサンナンド・チャンウ  
ォン-シ・サバ-ドン・142・デーオン  
アパートメント・5-408
- (72)発明者 ジン・ホ・チョイ  
大韓民国・ソウル・クワナク-ク・シリ  
ン5-ドン・1431-38・シリ  
ン オフィステ  
ル・1002
- (72)発明者 ヤン・ス・ハン  
大韓民国・ソウル・クワナク-ク・シリ  
ン5-ドン・1431-38・シリ  
ン オフィステ  
ル・1022